

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

Q/A-70145-1/KMS/KMS/JNL

WEST

☐ Generate Collection

JP 6-104572

L7: Entry 75 of 260

File: JPAB

Apr 15, 1994

PUB-NO: JP406104572A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06104572 A

TITLE: GREEN SHEET AND GREEN BODY FOR MULTILAYER CERAMIC CIRCUIT BOARD

PUBN-DATE: April 15, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NAGAYAMA, KOUSEI

USHIFUSA, NOBUYUKI

OHASHI, MASABUMI

FUNAKOSHI, RIE

OGIWARA, SATORU

YASUNAGA, TAKUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HITACHI LTD

APPL-NO: JP04249942

APPL-DATE: September 18, 1992

INT-CL (IPC): H05K 3/46; B28B 1/30

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a multilayer ceramic circuit board in which long term shelf life and handling performance are improved by lowering hygroscopicity of ceramic green sheet while enhancing the strength thereof.

CONSTITUTION: A green sheet composed of a binder resin and a ceramic material powder is applied, on at least one side thereof, with an adhesive resin layer 1 having low or zero hygroscopicity to produce an inventive green sheet or green body for multilayer ceramic circuit board. This constitution provides a green sheet for multilayer ceramic circuit board in which the green sheet composed of binder and ceramic material powder exhibits excellencies in adhesion and stability of shelf life.

COPYRIGHT: (C) 1994, JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開 号

特開平6-104572

(43)公開日 平成6年(1994)4月15日

(51)Int.Cl. ¹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/46		H 6921-4E		
		T 6921-4E		
B 2 8 B 1/30	1 0 1	9152-4G		

審査請求 未請求 請求項の数24(全 13 頁)

(21)出願番号 特願平4-249942
(22)出願日 平成4年(1992)9月18日

(71)出願人 000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(72)発明者 永山 更成
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者 牛房 信之
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者 大橋 正文
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
(74)代理人 弁理士 高田 幸彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セラミックス多層回路板用グリーンシート及びグリーンボディ

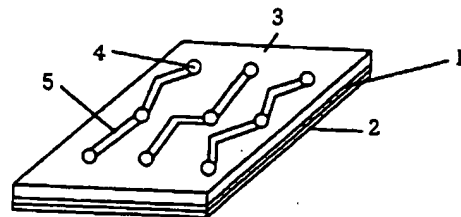
(57)【要約】

【目的】セラミックスグリーンシートの吸湿性を低下させてグリーンシートの強度を大きくして長期保存性と取扱性を改善したセラミックス多層回路板を提供することを目的とする。

【構成】バインダ樹脂とセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートの少なくとも片面に低吸湿性又は吸湿性のほとんどない接着樹脂層を設けたセラミックス多層回路板用グリーンシート、そのグリーンシートを積層接着したグリーンボディ及びグリーンシートの製造法。

【効果】本発明によれば、バインダとセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートの接着性及び保存安定性の優れたセラミックス多層回路板用グリーンシートが得られる。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 バインダー樹脂とセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を設けたことを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンシート。

【請求項2】 バインダー樹脂とセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートとそのグリーンシートに積層された樹脂フィルムとからなるものにおいて、該グリーンシートの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を設けたことを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンシート。

【請求項3】 バインダー樹脂とセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートとそのグリーンシートに積層された樹脂フィルムとからなるものにおいて、該樹脂フィルムの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を設けたことを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンシート。

【請求項4】 バインダー樹脂とセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートの表面に形成された導電回路材料及び導電回路材料と接続されグリーンシートに形成されたスルーホール内に充填された導体材料を有するものにおいて、グリーンシートの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を設けたことを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンシート。

【請求項5】 バインダー樹脂とセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートの表面に形成された導電回路材料及び導電回路材料と接続されグリーンシートに形成されたスルーホール内に充填された導体材料と、グリーンシートに積層された樹脂フィルムとからなるものにおいて、該樹脂フィルムの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を設けたことを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンシート。

【請求項6】 バインダー樹脂とセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートの表面に形成された導電回路材料及び導電回路材料と接続されグリーンシートに形成されたスルーホール内に充填された導体材料と、グリーンシートに積層された支持体とからなるものにおいて、該支持体の少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を設けたことを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンシート。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載のグリーンシートにおいて、前記バインダー樹脂は水溶性であることを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンシート。

【請求項8】 請求項1ないし6のいずれかに記載のグリーンシートにおいて、前記接着樹脂層は熱可塑性樹脂であることを特徴とするセラミックス多層回路板用グリー

ンシート。

【請求項9】 請求項1ないし6のいずれかに記載のグリーンシートにおいて、前記接着樹脂層は未硬化の熱硬化性樹脂であることを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンシート。

【請求項10】 バインダー樹脂とセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートの表面に形成された導電回路材料及び導電回路材料と接続されグリーンシートに形成されたスルーホール内に充填された導体材料を有するグリーンシートを複数枚積層接着したものにおいて、該グリーンシートの少なくとも片方の接着面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を設けたことを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンボディ。

【請求項11】 請求項10に記載のグリーンボディにおいて、前記バインダー樹脂は水溶性であることを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンボディ。

【請求項12】 請求項10に記載のグリーンボディにおいて、前記接着樹脂層は熱可塑性樹脂であることを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンボディ。

【請求項13】 請求項10に記載のグリーンボディにおいて、前記接着樹脂層は未硬化の熱硬化性樹脂であることを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンボディ。

【請求項14】 バインダー樹脂とセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を設けたことを特徴とするセラミックスグリーンシート。

【請求項15】 請求項14記載のセラミックスグリーンシートにおいて、該バインダー樹脂は水溶性であることを特徴とするセラミックスグリーンシート。

【請求項16】 請求項14記載のセラミックスグリーンシートにおいて、該接着樹脂層は熱可塑性樹脂であることを特徴とするセラミックスグリーンシート。

【請求項17】 請求項14記載のセラミックスグリーンシートにおいて、該接着樹脂層は未硬化の熱硬化性樹脂であることを特徴とするセラミックスグリーンシート。

【請求項18】 バインダー樹脂とセラミック原料粉末の混合物をシート状に成形し、乾燥するグリーンシートの製造法において、該グリーンシートの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を形成することを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンシートの製造法。

【請求項19】 バインダー樹脂とセラミック原料粉末の混合物をシート状に成形、乾燥し、シートの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも回路を形成し、ついでシートにスルーホールを形成した後該スルーホールに導体材料を該回路材料と接続するように充填するグリーンシートの製造法において、該グリーンシートの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接

着樹脂層を形成することを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンシートの製造法。

【請求項20】請求項18または19記載のセラミックス多層回路板用グリーンシートの製造法において、該バインダー樹脂は水溶性であることを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンシートの製造法。

【請求項21】請求項18または19記載のセラミックス多層回路板用グリーンシートの製造法において、該接着樹脂層は熱可塑性樹脂であることを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンシート。

【請求項22】請求項18または19記載のセラミックス多層回路板用グリーンシートの製造法において、該接着樹脂層は未硬化の熱硬化性樹脂であることを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンシートの製造法。

【請求項23】請求項18または19記載のセラミックス多層回路板用グリーンシートの製造法において、該接着樹脂層を樹脂粉末及び樹脂膜をグリーンシート面に転写することにより形成することを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンシートの製造法。

【請求項24】請求項18または19記載のセラミックス多層回路板用グリーンシートの製造法において、該接着樹脂層をグリーンシートの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも樹脂液を塗布またはスプレーするかグリーンシートを樹脂液に浸漬することにより形成することを特徴とするセラミックス多層回路板用グリーンシートの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はセラミックス多層回路板用グリーンシート、それを積層したグリーンボディ、セラミックスグリーンシート及びセラミックス多層回路板用グリーンシートの製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来のグリーンシートは、特開昭57-88068号、特開昭58-95641号に示されているようにセラミックス原料粉末の所定量をそれぞれ秤量しボールミル等の混合容器に一括投入し、有機バインダー樹脂、分散剤、湿潤剤、可塑剤等と溶媒例えば水を主成分とする溶剤とを混合し、ドクターブレード法やリバースコーター法などで、マイラなどのポリエステル等の樹脂フィルム上に一定の厚さで塗布し、これを加熱乾燥してグリーンシートとする方法が一般に用いられている。しかしながら、従来方法ではグリーンシートの柔軟性及びグリーンシートを積層し一体化しやすくするために、グリーンシートの原料となるセラミックスラリーに可塑剤を添加するのが一般的であるが、その可塑剤の影響により、グリーンシート表面に可塑剤が移動するブリード現象が生じ、可塑剤が揮発してグリーンシートが脆くなる原因となる。

【0003】また、バインダー樹脂及び可塑剤が水に溶

解するものを用いると、グリーンシートが空気中の水分の吸収と発散を繰返し行いうちに、グリーンシートの特性が変わってしまい、信頼性に欠けることになる。また、水溶性バインダー樹脂や水溶性可塑剤を用いたグリーンシートを安定した特性を保って保管及び保存することは非常に難しい。

【0004】一方、その水溶性の可塑剤の欠点をカバーする方法として水溶性バインダー樹脂自身に内部可塑化を持たせ、グリーンシートの安定化及び特性を改良した特開昭61-101449号等がある。それによると、グリーンシートの伸びは4%程度で、セラミックス多層回路板用グリーンシートとしては十分な特性を備えているとは言えない。

【0005】また、特開昭60-107335号公報にはグリーンシートの表面を樹脂で被覆して変形量の少ないグリーンシートを製造することが記載されている。更に特開平3-283496号公報にはグリーンシートの表面に樹脂分の多い樹脂層を形成して積層したグリーンシートの層間剥離を減少することが記載されている。

【0006】また、USP No. 5,021,287にはグリーンシートの積層補助層としての樹脂層をグリーンシートの両面に形成して、積層体の内部にボイドが形成されるのを防止することが記載されている。

【0007】これらの公知例では、バインダー樹脂（最近では吸湿性の大きい水系バインダー樹脂が用いられるようになった）と接着樹脂層との関係に着目していない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】一般に、グリーンシートの積層接着性を高めるために必要な可塑剤は、グリーンシートの吸湿性に大きな影響を与え、そのためにグリーンシートの機械的性質が容易に変化してしまう。また、内部可塑化した水溶性バインダー樹脂については、可塑剤を添加しなくとも積層接着することが期待されるため、バインダー樹脂の軟化温度（T_g）が積層接着温度よりも低いものを選択する必要がある。このような低T_g樹脂は一般に機械的性質も劣るため、グリーンシートの機械的性質も低くならざるを得ず、グリーンシートの取扱性に欠けたものとなる。

【0009】可塑剤としてグリセリンまたはポリプロピレングリコール等を添加したグリーンシートは、吸湿性が大きく、空気中の水分の影響を受け、時間の経過と共にグリーンシートの特性が大幅に変化し、多層回路板用グリーンシートとして用いることは非常に難しい事がわかった。また、それらグリーンシートの吸湿防止のために例えば恒温恒湿槽等を用いて保管することは可能であるが、多層回路板用の場合には後工程で、グリーンシートへの穴あけ及び導体材料を印刷さらに多数の複雑な工程があるために、常時、恒温恒湿の条件下での作業は実際には困難である。また、可塑剤を添加しない系とし

て、水溶性バインダー樹脂を化学変成した内部可塑化バインダー樹脂を用いると、グリーンシートの吸湿は低いが、グリーンシートの積層接着性が劣り、そのため用いられる水溶性バインダー樹脂の軟化温度(Tg)、分子量、重合度等が限定される。従って、それから得られるグリーンシートの機械的性質が小さく取扱性に問題がある。

【0010】以上のことから、本発明の目的は、グリーンシート同士の接着性を高めることである。また、本発明の他の目的は水溶性バインダー樹脂を用いたグリーンシートの接着性と耐水性を向上し、グリーンシートの保存安定性を向上することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、バインダー樹脂とセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を設けた低吸湿性セラミックス多層回路板用グリーンシートに関する。本発明で用いる接着樹脂層はグリーンシートの吸湿性を減少させかつグリーンシート同士の積層接着を高めるためのものであり、従ってバインダー樹脂よりも接着力の大きい樹脂を選択する。また接着樹脂層を設けた本発明のグリーンシートの吸水率は、乾燥したグリーンシートを20-30%の湿度に保たれた25℃のデシケータ中で24時間保持した場合の重量増加率で、0.5%以下、特に0.3%以下の吸湿率のグリーンシートとなるような接着性樹脂を選択する。

【0012】また、本発明はバインダー樹脂とセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートとそのグリーンシートに積層された樹脂フィルムとからなるものにおいて、該グリーンシートの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を設けたセラミックス多層回路板用グリーンシートに関する。更に、バインダー樹脂とセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートとそのグリーンシートに積層された樹脂フィルムとからなるものにおいて、該樹脂フィルムの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を設けたセラミックス多層回路板用グリーンシートに関する。

【0013】更にまた本発明は、バインダー樹脂とセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートの表面に形成された導電回路材料及び導電回路材料と接続されグリーンシートに形成されたスルーホール内に充填された導体材料を有するものにおいて、グリーンシートの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を設けたセラミックス多層回路板用グリーンシートに関する。そして、本発明はバインダー樹脂とセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートの表面に形成された導電回路材料及び導電回路材料と接続されグリーンシートに形成されたスルーホール内に充填

された導体材料と、グリーンシートに積層された樹脂フィルムとからなるものにおいて、該樹脂フィルムの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を設けたセラミックス多層回路板用グリーンシートに関する。

【0014】本発明はまた、バインダー樹脂とセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートの表面に形成された導電回路材料及び導電回路材料と接続されグリーンシートに形成されたスルーホール内に充填された導体材料と、グリーンシートに積層された支持体とからなるものにおいて、該支持体の少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を設けたセラミックス多層回路板用グリーンシートに関する。

【0015】本発明は、更にバインダー樹脂とセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートの表面に形成された導電回路材料及び導電回路材料と接続されグリーンシートに形成されたスルーホール内に充填された導体材料を有するグリーンシートを複数枚積層接着したもののにおいて、該グリーンシートの少なくとも片面の接着面に低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を設けたセラミックス多層回路板用グリーンボディを提供するものである。

【0016】更に本発明は、バインダー樹脂とセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を設けたセラミックスグリーンシートを提供する。

【0017】本発明は、バインダー樹脂とセラミック原料粉末の混合物をシート状に成形し、乾燥するグリーンシートの製造法において、該グリーンシートの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を形成するセラミックス多層回路板用グリーンシートの製造法に関する。

【0018】そして、本発明はバインダー樹脂とセラミック原料粉末の混合物をシート状に成形、乾燥し、シートの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも回路を形成し、ついでシートにスルーホールを形成した後該スルーホールに導体材料を該回路材料と接続するように充填するグリーンシートの製造法において、該グリーンシートの少なくとも片面に該バインダー樹脂よりも低吸湿又は非吸湿性の接着樹脂層を形成するセラミックス多層回路板用グリーンシートの製造法に関する。

【0019】本発明は、特にセラミックス多層回路板を製造するのに適したグリーンシート、そのグリーンシートを積層接着したグリーンボディ及び他の用途に使用できるグリーンシートならびにそれらの製造法に関する。

【0020】本発明のグリーンシートにおけるセラミック材料はこの分野で広く知られているアルミナ、ムライト、コーゼルライト、ガラス、結晶化ガラス、シリカなどの材料を単独であるいは適宜組み合わせ用いる。セラミック粉末原料の調製は既に周知の方法が用いられ

る。

【0021】セラミック粉末と混合されるバインダー樹脂としては従来からこの分野で用いられている非水溶性あるいは水溶性のものが用いられる。特に、本発明は水溶性バインダー樹脂樹脂を用いたグリーンシートの吸湿性を低くしてグリーンシートあるいはグリーンボディの長期間の保存安定性を改善するのに有効である。

【0022】バインダー樹脂として用いるものは、熱可塑性樹脂及び未硬化の熱硬化性樹脂が用いられるが、熱可塑性樹脂の方が取扱性が容易である。特に水溶性のバインダー樹脂を用いるときは、吸湿性の低いまたはほとんど吸湿しない薄い接着樹脂層をグリーンシートの表面の一方又は片方に形成すると、グリーンシートの接着性と耐水性を向上し、グリーンシートの長期保存性が改善される。

【0023】グリーンシートの表面に接着樹脂層を形成する方法としては、グリーンシートと樹脂フィルム例えばマイラフィルムとの界面に接着樹脂層を介在させたり、グリーンシートを製造する際にドクターブレードの片面又は両面に接着樹脂組成物を塗布しておき、その樹脂をグリーンシートに塗布しながらグリーンシートを作る。またはグリーンシートに接着樹脂の粉末又はフィルムをグリーンシートとマイラフィルム間に挟んでも良い。あるいは、グリーンシートの表面に、接着樹脂液をスプレー法、転写法、浸漬法等により塗布しても良い。接着樹脂層を余り厚くすると、グリーンシートまたはグリーンボディを焼成した際にボイドを形成したり、積層間の剥離の原因となる。従ってなるべく薄く形成するのがよく、例えば100ないし0.5ミクロンメートル。特に60ないし1ミクロンメートルがよい。

【0024】尚、本発明は水を溶媒として用いる水系バインダー樹脂樹脂のみでなく、非水溶性バインダー樹脂を用いるグリーンシートにも適用できるものである。

【0025】

【作用】本発明においては、グリーンシート同士の接着樹脂層が分担するため、バインダー樹脂はセラミックス粒子同士の結合に寄与すれば充分であり、従って、バインダー樹脂特性（軟化温度、分子量及び重合度等）の条件従来よりも緩やかとなり、実用範囲が拡大される。従って、グリーンシートの強度は従来よりも大きくすることが容易になり、取扱性に優れている。次に、そのグリーンシートの吸湿を押さえ且つ積層接着性を高めるためにグリーンシートの片面または両面に熱可塑性の樹脂層あるいは熱硬化性樹脂層を設け積層接着をすることによりグリーンシートの吸湿性の低減、強度の向上が図れる。

【0026】熱可塑性樹脂として、多層板用としてはポリビニルブチラール（PVB）やポリエステル樹脂等多数あるが、水に実質的に溶解しないのが望ましいが、水に対する溶解度の小さいものならばかまわない。中でも

PVBが比較的良く、それを例えばノルマルブチルアルコール等の溶剤で溶解し、ポリエステルフィルムの上に流した後乾燥することにより薄い樹脂膜を作成する。その樹脂膜を積層接着時にグリーンシート間に形成することにより積層接着を容易にすることができる。また、後工程に支障がなければ、予めグリーンシートのマイラ、ブレード両面、またはその一方の面に加熱加圧し付着させた後、多層回路板用グリーンシートとして使用することができる。

【0027】熱硬化性樹脂としては、メラミン樹脂、フェノール樹脂などがあり、これらは未硬化状態でグリーンシートに塗布又は印刷される。

【0028】水を溶媒として用いる水系バインダー樹脂とセラミック原料粉末から構成されるスラリーに添加する有機物としては、グリーンシートの密度を向上し、その密度のばらつきが小さいグリーンシートにするために、分散剤を適量添加してもよい。この分散剤も本質的に非水溶性であることが望ましい。また、水を溶媒として用いる水系バインダー樹脂を用いるときは、高品質のグリーンシートを製造する上で消泡剤及び湿潤剤等も添加した方がよく、これらも非水溶性であることが望ましい。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の記載中、部とあるのは重量部を、%とあるのは重量%を意味する。また、吸湿率は前述のようにして測定されたグリーンシートの重量増加率で、引張強度及び伸びは乾燥グリーンシートの特性である。

【0030】実施例1

表1にセラミック原料粉末の配合組成を示す。表2にバインダー樹脂の種類と添加量（セラミックス原料100部に対する添加量）を示す。表1のセラミック原料粉末100部に対し、表2のバインダー樹脂を添加し、混合してスラリーを作成した。バインダー樹脂として表2のNo.7を用いた場合には、溶媒としてノルマルブチルアルコールを主成分とする有機溶剤を使用した。また、バインダー樹脂として表2のNo.2乃至7を用いた場合には、溶媒として水を主成分とする溶剤を使用した。このようにして作成したスラリーを真空脱気処理後、ドクターブレード法によりグリーンシートを作成した。

【0031】図1は本発明によるグリーンシートの構成を示す斜視図であり、セラミックグリーンシート3の表面に導体回路5、導体材料を充填したスルーホール4を形成する。マイラフィルム2の表面に接着樹脂層1を形成し、マイラフィルムを剥がすときに接着樹脂層2をグリーンシートの転写することにより、接着性の改善されたグリーンシートが得られる。

【0032】

【表1】

表 1

No.	セラミック原料	重量部	セラミック原料	重量部
1	アルミナ	99.5	コーゼライトガラス	0.5
2	アルミナ 酸化珪酸ガラス	15.0 65.0	コーゼライトガラス -	20.0
3	ムライト スピネル	72.0 2.7	シリカ -	25.3
4	シリカ	60.0	酸化珪酸ガラス	40.0
5	アルミナ スピネル	3.3 2.7	ムライト/シリカ複合 -	94.0
6	アルミナ	6.0	ムライト/ガラス複合	94.0

【0033】

* * 【表2】

表 2

No.	バインダー樹脂	重量部	添加物	重量部
1	ポリビニルブチラール	6.3	ブチルフタリル ブチルグリコレート	0.4
2	アクリル系エマルジョン	13.0	-	
3	ポリビニルアセタール	12.0	ポリプロピレン グリコール	2.5
4	酢酸ビニルエマルジョン	13.0	ポリプロピレン グリコール	2.0
5	ポリビニルアルコール	16.0	トリプロカルボン酸	2.5
6	アクリル酸ポリマー	14.0	-	
7	アクリル酸ポリマー	12.0	グリセリン	2.5

【0034】得られたグリーンシートの吸湿性及び機械的性質を表3に示す。表3及び表4のNo. 1乃至36に示すように、温度25℃、湿度70%における吸湿量は、0.3%以下と小さいものが得られた。これらのグリーンシートは、機械的性質（強度、伸び）が後工程の穴あけ、印刷等に優れているが、積層接着性は劣っている。この結果は、本実施例に使用したセラミック原料粉末以外のセラミック原料粉末を使用しても同様の結果が得られた。また、表2のNo. 7の水溶性バインダー樹脂と可塑剤の組合せでは、表4のNo. 37乃至39に示すように、温度25℃、湿度70%における吸湿量は、0.6ないし0.7%であった。吸湿率が0.5%を超え※50

※ると、吸湿による伸び量、乾燥による縮み量がやや大きくなる傾向があり、寸法精度を要求する多層回路板用グリーンシートに使用するには注意を要する。但し、このように吸湿量の大きいグリーンシートは、吸湿した水が可塑剤として働き、積層接着性に優れている。多層回路板用グリーンシートとして使用するために、積層接着性を改善する必要がある。そのため表3及び表4のNo. 1乃至36のグリーンシートを用いて以下の検討を行った。

【0035】

【表3】

表 3

No.	原料No.	バインダNo.	吸湿率	引張強度	伸び量
1	1	1	0.1%	4MPa	20%
2	1	2	0.1%	2MPa	45%
3	1	3	0.2%	3MPa	10%
4	1	4	0.2%	2MPa	40%
5	1	5	0.3%	5MPa	5%
6	1	6	0.2%	2MPa	20%
7	2	1	0.2%	3MPa	20%
8	2	2	0.2%	2MPa	40%
9	2	3	0.3%	3MPa	10%
10	2	4	0.3%	2MPa	30%
11	2	5	0.3%	4MPa	5%
12	2	6	0.3%	2MPa	20%
13	3	1	0.1%	4MPa	15%
14	3	2	0.1%	2MPa	50%
15	3	3	0.2%	3MPa	10%
16	3	4	0.2%	2MPa	40%
17	3	5	0.2%	5MPa	5%
18	3	6	0.2%	2MPa	25%
19	4	1	0.2%	3MPa	25%
20	4	2	0.2%	2MPa	45%
21	4	3	0.3%	3MPa	15%
22	4	4	0.3%	2MPa	40%
23	4	5	0.3%	4MPa	10%
24	4	6	0.3%	2MPa	15%
25	5	1	0.1%	4MPa	20%
26	5	2	0.1%	3MPa	40%

【0036】

* * 【表4】

表 4

No.	原料No.	バインダNo.	吸湿率	引張強度	伸び量
27	5	3	0.2%	3MPa	10%
28	5	4	0.2%	2MPa	35%
29	5	5	0.2%	5MPa	5%
30	5	6	0.2%	2MPa	20%
31	6	1	0.1%	4MPa	20%
32	6	2	0.1%	3MPa	40%
33	6	3	0.2%	3MPa	10%
34	6	4	0.2%	2MPa	35%
35	6	5	0.2%	5MPa	5%
36	6	6	0.2%	2MPa	20%
37	2	7	0.7%	1MPa	65%
38	3	8	0.6%	1MPa	75%
39	6	9	0.6%	1MPa	90%

【0037】グリーンシートの所定の位置にパンチ器を用いて直径100ミクロンメートルの貫通した穴を形成し、銅又はタングステン等の導体ペーストをその穴の中に埋め込み、更に、配線回路を印刷法により形成した。通常の方法では、これらのグリーンシートを複数枚積層接着して積層体を作成し、焼成してセラミック多層回路板を作成する。しかし、表3及び表4のNo. 1乃至36のグリーンシートは、通常の方法では積層接着できない。そこで、グリーンシートのマイラ、ブレード両面、またはその一方の面に接着樹脂層を次の手法により設けた。接着樹脂層には、積層接着性に優れているポリビニルブチラールを用いた。ポリビニルブチラールをノルマルブチルアルコールで溶解し、ポリエステルフィルムの上に薄く流した後乾燥することにより種々の厚さを持つ樹脂膜を作成した。その樹脂膜をグリーンシートのマイラ、ブレード両面、またはその一方の面に設け、積層接着した。この方法で形成した樹脂層の厚さが、グリーンシートの表面粗さ(0.5乃至2.0ミクロンメートル)より薄い場合には、積層接着が可能ではあるが導体配線印刷による段差を十分カバーできない可能性がある。実質的に樹脂層の厚さは、グリーンシートの表面粗さ以上であれば問題ないが、極めて薄い樹脂膜を作成することが困難である。樹脂膜の厚さは、量産的に3ミクロンメートル以上が可能である。形成した樹脂層は、熱圧着時に*

*グリーンシートの内部に拡散浸透する。

【0038】使用する樹脂材料及びセラミック原料粉末により粘度特性及び流動特性が変化するため、樹脂層の厚さの上限を指定することができないが、積層接着後、グリーンシート間に樹脂のみの層が形成されると焼結時に層間剥離を生じる可能性があるため好ましくない。樹脂層にポリビニルブチラール、セラミック原料粉末に表1のNo. 3を使用し、120℃、0.7MPaの積層接着条件で積層した場合には、接着樹脂層の厚さ50ミクロンメートル以上でグリーンシート間に若干樹脂層が観察されるようになる。セラミック原料粉末により、積層接着後にグリーンシート間に樹脂層が観察されない樹脂層の厚さは、20乃至60ミクロンメートルであった。これは、グリーンシート中のセラミック原料粉末の充填性、積層接着時のセラミック原料粉末の流動特性によるものと考えられる。表5と表6、表7に、形成した樹脂層厚さ及び積層接着性についてまとめて示した。表5、表6、表7中の積層接着性は、良好なものにはA、わずかに剥離が観察されたものにはB、積層接着後樹脂層がわずかに観察されるものにはCを記した。B及びCの場合でも、積層接着を注意して行なえば実用性がある。

【0039】樹脂層にポリビニルブチラールを用いた場合には、樹脂層の厚さ3乃至60ミクロンメートルで良好な積層接着を行うことができた。

(9)

特開平6-104572

15

16

【0040】

※ ※【表5】

表 5

No.	グリーンシートNo.	樹脂層厚さ μm	積層接着性
1	1	2.5	B
2	1	3.0	A
3	2	5.0	A
4	3	15.0	A
5	4	25.0	A
6	4	40.0	A
7	5	45.0	B
8	1	45.0	C

【0041】

※ ※【表6】

表 6

No.	グリーンシートNo.	樹脂層厚さ (μm)	接着性
9	7	2.5	B
10	8	3.0	A
11	9	5.0	A
12	10	10.0	A
13	11	15.0	A
14	12	15.0	A
15	8	18.0	A
16	9	20.0	C
17	7	22.0	C
18	13	2.5	B
19	15	3.0	A
20	15	5.0	A
21	16	10.0	A
22	14	25.0	A
23	17	30.0	B
24	18	35.0	B
25	13	40.0	C
26	14	40.0	C
27	13	45.0	C
28	19	2.5	B
29	19	3.0	A
30	20	5.0	A
31	22	10.0	A
32	24	15.0	A
33	24	20.0	A

【0042】

* * 【表7】

表 7

No.	グリーンシートNo.	樹脂層厚さ (μm)	積層接着性
34	23	22.0	A
35	32	25.0	C
36	33	25.0	C
37	34	25.0	C
38	37	30.0	C
39	38	2.5	B
40	38	3.0	A
41	39	5.0	A
42	41	15.0	A
43	40	30.0	A
44	41	45.0	A
45	43	55.0	A
46	38	60.0	C
47	42	62.5	C
48	43	65.0	C
49	44	2.5	B
50	48	3.0	A
61	45	5.0	A
52	44	15.0	A
53	47	30.0	A
54	46	45.0	A
55	49	55.0	A
56	48	60.0	C
57	44	62.5	C
58	47	65.0	C

【0043】以上のようにして得られたグリーンシートを複数枚積層接着して得られたグリーンボディの構造が断面斜視図として図2に示されている。図において、グリーンシート10を接着樹脂層12を介して積層接着したものである。なお、グリーンシートのおのおのには予め導体回路14及び必要なスルーホール16が設けられ、そのスルーホールには導体材料が充填されている。

【0044】実施例2
樹脂層に用いるバインダとしてポリビニルブチラールの代わりに表8に示すバインダを用いる以外は、実施例1と同様の方法で積層接着を行った。表8に積層接着性、吸湿性の評価を記載した。積層接着性の評価は、実施例1と同様である。吸湿性の評価は、温度25℃、湿度7*50

*0%における吸湿量が0.3%以下をA、0.3%より多いものをBとした。表8のグリーンシートNo.40のメラミン樹脂を使用した場合には、硬化速度がやや早すぎて完全に健全な積層体を得ることができなかった。表8のグリーンシートNo.43乃至46の接着樹脂は、水溶性であるため吸湿が多いので、架橋剤を適量加えて吸湿性を押さえるなどの方法をとれば十分実用性がある。表8のNo.42、48及び49の接着樹脂は、非水溶性樹脂のため吸湿しないが、接着性を増すため例えば水酸基をポリマーに導入すれば使用できる。表8のNo.41及び47の接着樹脂は、積層接着性、吸湿性の点で優れており、多層回路板用グリーンシートとして使用できた。

【0045】なお、表8において接着性が優れているものにはA、普通程度の接着性のものにはB、接着性がやや不十分なものにはCをつけた。

*【0046】
【表8】

表 8

No.	接着樹脂層	積層接着性	吸湿性
40	メラミン樹脂	B	A
41	ポリブタジエン	A	A
42	アクリルエマルジョン	B	A
43	メチルセルロース	A	B
44	アクリル酸ポリマ	A	B
45	ポリビニルアセタール	B	B
46	メタクリル酸エステル 共重合体	A	B
47	エチルセルロース	A	A
48	ポリメチル メタクリレート	B	A
49	ポリエチレン	B	A

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、バインダー樹脂とセラミック原料粉末から構成されるグリーンシートの積層接着性を向上しかつグリーンシートの長期保存安定性を向上したものであるから、強度の大きい信頼性の高いセラミックスグリーンシートが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるグリーンシートの構成を示す斜視※

※図である。

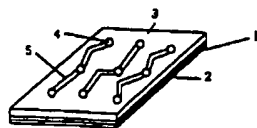
【図2】本発明によるグリーンボディの構成を示す断面斜視図である。

【符号の説明】

1, 12…接着樹脂層、2…マイラフィルム、3, 10…グリーンシート、4…スルーホール、5, 14…導体回路、16…導体材料。

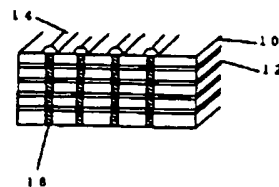
【図1】

図 1



【図2】

図 2



フロントページの続き

(72)発明者 舟越 理恵

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 萩原 寛

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 安永 拓見

神奈川県秦野市堀山下1番地 株式会社日立製作所神奈川工場内

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the manufacturing method of the green sheet for ceramic multilayer circuit plates, the green body which carried out the laminating of it, a ceramic green sheet, and the green sheet for ceramic multilayer circuit plates.

[0002]

[Description of the Prior Art] Weighing capacity of the specified quantity of ceramic raw material powder is carried out, respectively as the conventional green sheet is shown in JP,57-88068,A and JP,58-95641,A, the solvent which carries out a batch injection and makes a principal component an organic binder resin, a dispersant, a wetting agent, a plasticizer, etc. and a solvent, for example, water, at mixed containers, such as a ball mill, is mixed, and, generally the technique of being a doctor blade method, the reverse-video coating-machine method, etc., and applying by fixed thickness on resin films, such as polyester, such as a Mylar. However, although it is common to add a plasticizer to the ceramic slurry used as the raw material of a green sheet in order to make to carry out the laminating of the flexibility of a green sheet, and the green sheet by the conventional technique, and to unify, it becomes the cause by which the bleeding phenomenon which a plasticizer moves to a green-sheet front face arises, a plasticizer volatilizes, and a green sheet becomes brittle under the influence of the plasticizer.

[0003] Moreover, if what a binder resin and a plasticizer melt in water is used, while a green sheet will repeat the absorption and the vapor of moisture in air and will perform them, the property of a green sheet will change and a reliability will be missing. Moreover, it is very difficult to maintain the property stabilized in the green sheet using the water-soluble binder resin or the water-soluble plasticizer, and to save and save.

[0004] On the other hand, an internal plasticization is given the water-soluble binder resin itself as the technique of covering the fault of the water-soluble plasticizer, and there is JP,61-101449,A which improved stabilization and the property of a green sheet. According to it, it cannot be said that the elongation of a green sheet is equipped with property sufficient as a green sheet for ceramic multilayer circuit plates at about 4%.

[0005] Moreover, covering the front face of a green sheet with a resin to JP,60-107335,A, and manufacturing the green sheet with little deformation is indicated. Furthermore, decreasing the interlaminar peeling of the green sheet which formed and carried out the laminating of the resin layer with many pitches to JP,3-283406,A on the surface of the green sheet is indicated.

[0006] Moreover, preventing that form the resin layer as a laminating supplementary layer of a green sheet in USPN0.5,021,287 at both sides of a green sheet, and a void is formed in the interior of a layered product is indicated.

[0007] Its attention is not directed to the relation between a binder resin (recently, a hygroscopic large drainage-system binder resin came to be used) and an adhesion resin layer by these well-known examples.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] A plasticizer required generally, in order to raise the laminating adhesive property of a green sheet will have big influence on the hygroscopicity of a green sheet, and, for the reason, the mechanical property of a green sheet will change easily. Moreover, about the water-soluble binder resin which carried out the internal plasticization, since carrying out laminating adhesion even if it does not add a plasticizer is expected, the softening temperature (Tg) of a binder resin needs to choose a thing lower than laminating adhesion temperature. since a mechanical property is generally also inferior in such a low Tg resin -- the mechanical property of a green sheet -- low -- not becoming -- it does not obtain but becomes what lacked in the handling nature of a green sheet

[0009] It turns out that it is very difficult for the green sheet which added the glycerol or the polypropylene glycol to have large hygroscopicity, for it to be influenced of the moisture in air, and for the property of a green sheet to change sharply with the passage of time, and to use as a green sheet for multilayer circuit plates as a plasticizer. moreover, a moisture absorption prevention of these green sheets sake -- for example, constant temperature -- although it is possible to save it using a constant humidity chamber etc., since it is a back process in for multilayer circuit plates and many complicated processes are in a printing pan about punching and conductor material to a green sheet -- always and constant temperature -- the work under the condition of constant humidity is difficult in fact. Moreover, although moisture absorption of a green sheet is low when the internal-plasticization binder resin which carried out the chemistry conversion of the water-soluble binder resin is used as a system which does not add a plasticizer, the laminating adhesive property of a green sheet is inferior, and the softening temperature (Tg) of the water-soluble binder resin which is used for the reason, molecular weight, polymerization degree, etc. are

limited. The mechanical property of the green sheet which follows and is obtained is small, and a problem is in handling nature. [0010] The purpose of the above thing to this invention is raising the adhesive property of green sheets. Moreover, other purposes of this invention are improving the adhesive property and durability of the green sheet which used the water-soluble binder resin, and improving the store stability of a green sheet.

[0011]

[Means for Solving the Problem] this invention relates to the green sheet for low hygroscopicity ceramic multilayer circuit plates which prepared the low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer at least in one side of the green sheet which consists of a binder resin and ceramic raw material powder rather than this binder resin. The adhesion resin layer used by this invention is for decreasing the hygroscopicity of a green sheet and raising laminating adhesion of green sheets, therefore chooses the large resin of adhesive power from a binder resin. Moreover, the water absorption of the green sheet of this invention which prepared the adhesion resin layer is the weight rate of increase at the time of holding the dry green sheet for 24 hours in the 25-degree C desiccator maintained at 20-30% of humidity, and chooses an adhesive resin which serves as the green sheet of 0.3% or less of a moisture absorption especially 0.5% or less.

[0012] Moreover, this invention relates to the green sheet for ceramic multilayer circuit plates which prepared the low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer at least in one side of this green sheet rather than this binder resin in what consists of a resin film by which the laminating was carried out to the green sheet which consists of a binder resin and ceramic raw material powder, and its green sheet. Furthermore, in what consists of a resin film by which the laminating was carried out to the green sheet which consists of a binder resin and ceramic raw material powder, and its green sheet, it is related with the green sheet for ceramic multilayer circuit plates which prepared the low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer at least in one side of this resin film rather than this binder resin.

[0013] Furthermore, this invention relates to the green sheet for ceramic multilayer circuit plates which prepared the low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer at least in one side of a green sheet rather than this binder resin again in what has the conductor material with which it filled up in the through hole which was connected with the electric conduction circuit material and electric conduction circuit material which were formed in the front face of the green sheet which consists of a binder resin and ceramic raw material powder, and was formed in the green sheet. And the conductor material with which it filled up in the through hole which this invention was connected with the electric conduction circuit material and electric conduction circuit material which were formed in the front face of the green sheet which consists of a binder resin and ceramic raw material powder, and was formed in the green sheet. In what consists of a resin film by which the laminating was carried out to the green sheet, it is related with the green sheet for ceramic multilayer circuit plates which prepared the low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer at least in one side of this resin film rather than this binder resin.

[0014] this invention relates to the green sheet for ceramic multilayer circuit plates which prepared the low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer at least in one side of this base material rather than this binder resin in what consists of the conductor material with which it filled up in the through hole which was connected with the electric conduction circuit material and electric conduction circuit material which were again formed in the front face of the green sheet which consists of a binder resin and ceramic raw material powder, and was formed in the green sheet, and a base material by which the laminating was carried out to the green sheet.

[0015] this invention offers the green body for ceramic multilayer circuit plates which prepared the low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer in the adhesion side of at least one of the two of this green sheet in what carried out two or more sheets laminating adhesion of the green sheet which has the conductor material with which it filled up in the through hole which was connected with the electric-conduction circuit material and the electric-conduction circuit material which were formed in the front face of the green sheet which consists of a binder resin and ceramic raw material powder further, and was formed in the green sheet.

[0016] Furthermore, this invention offers the ceramic green sheet which prepared the low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer at least in one side of the green sheet which consists of a binder resin and ceramic raw material powder rather than this binder resin.

[0017] this invention fabricates the mixture of a binder resin and ceramic raw material powder in the shape of a sheet, and relates to the manufacturing method of the green sheet for ceramic multilayer circuit plates which forms a low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer at least in one side of this green sheet rather than this binder resin in the manufacturing method of the green sheet to dry.

[0018] And this invention fabricates the mixture of a binder resin and ceramic raw material powder to the shape of a sheet, and dries. In the manufacturing method of the green sheet with which it is filled up so that conductor material may be connected with this circuit material at this through hole, after forming a circuit at least in one side of a sheet rather than this binder resin and forming a through hole subsequently to a sheet It is related with the manufacturing method of the green sheet for ceramic multilayer circuit plates which forms a low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer at least in one side of this green sheet rather than this binder resin.

[0019] Especially this invention relates to the green sheets which can be used for the green sheet suitable for manufacturing a ceramic multilayer circuit plate, the green body which carried out laminating adhesion of the green sheet, and other intended use, and those manufacturing methods.

[0020] the ceramic material in the green sheet of this invention is independent about materials, such as the alumina widely known for this field, a mullite, a cordierite, glass, a glass ceramics, and a silica, -- it is -- it combines suitably and uses As for

manufacture of a ceramic powder raw material, the well-known technique is already used.

[0021] What that is used in this field from the former as a binder resin mixed with ceramic powder is un-water-soluble or water-soluble is used. Especially this invention is effective in making low the hygroscopicity of the green sheet which used the water-soluble binder resin-resin, and improving the prolonged store stability of a green sheet or the green body.

[0022] What is used as a binder resin has easy handling nature for the direction of thermoplastics, although thermoplastics and non-hardened thermosetting resin are used. If the thin adhesion resin layer which is hygroscopicity and which hardly absorbs moisture or it is low is formed in surface one side or surface one of the two of a green sheet especially when using a water-soluble binder resin, the adhesive property and durability of a green sheet will be improved and the long-term shelf life of a green sheet will be improved.

[0023] A green sheet is made, applying the adhesion resin constituent to one side or both sides of a doctor blade, and applying the resin to a green sheet as the technique of forming an adhesion resin layer on the surface of a green sheet, in case an adhesion resin layer is made to be placed between the interfaces of a green sheet and a resin film, for example, a Mylar film, or a ***** sheet is manufactured. Or you may also insert the powder or film of an adhesion resin into a green sheet between a green sheet and a Mylar film. Or you may apply adhesion resin liquid by the spray method, the replica method, the dip coating, etc. on the surface of a green sheet. When the adhesion resin layer was made not much thick and a green sheet or the green body is calcinated, a void is formed, or it becomes the cause of the sublation between laminatings. Therefore, forming as thinly as possible is good, for example, 100 or 0.5 micron meter especially 60, or 1 micron meter is good.

[0024] In addition, this invention is applicable not only to the drainage-system binder resin resin which uses water as a solvent but the green sheet using an un-water-soluble binder resin.

[0025]

[Function] In this invention, in order that the adhesion resin layer of green sheets may assign, if a binder resin is contributed to combination of ceramic grain, it will fully therefore become looser than the condition former of binder resin properties (a softening temperature, molecular weight, polymerization degree, etc.), and a practical use domain will be expanded. Therefore, enlarging becomes easy and the intensity of a green sheet excels the former in handling nature. Next, in order to press down moisture absorption of the green sheet and to raise a laminating adhesive property, hygroscopic reduction of a green sheet and enhancement in an intensity can be aimed at by preparing a thermoplastic resin layer or a thermoplastic thermosetting resin layer in one side or both sides of a green sheet, and carrying out laminating adhesion.

[0026] Although it is desirable not to melt in water substantially as thermoplastics although the masses [a polyvinyl butyral (PVB), polyester resin, etc.] as an object for multilayer boards, it will not matter, if it is the parvus thing of solubility to water. A thin resin layer is created by drying, after PVB is comparatively good, melts it by solvents, such as for example, normal butyl alcohol, and passes on a polyester film especially. Laminating adhesion can be made easy by forming the resin layer between green sheets at the time of laminating adhesion. Moreover, if there is no trouble in a back process, after carrying out heating: pressurization and making it adhere to the Mylar of a green sheet, blade both sides, or the field of one of these beforehand, it can be used as a green sheet for multilayer circuit plates.

[0027] As thermosetting resin, there are melamine resin, phenol resin, etc., and these are applied or printed by the green sheet in the state of un-hardening.

[0028] In order that it may improve and dispersion in the density may make the density of a green sheet a parvus green sheet as organic substance added to the slurry which consists of a drainage-system binder resin using water as a solvent, and ceramic raw material powder, you may carry out optimum-dose addition of the dispersant. It is desirable that this dispersant is essentially also non-water solubility. Moreover, it is desirable that it is better to add a defoaming agent, a wetting agent, etc. when using the drainage-system binder resin using water as a solvent and a quality green sheet is manufactured, and these are also non-water solubility.

[0029]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely. In addition, this invention is not limited to these examples. In addition, it means weight % that there is that it is with the section with % about the weight section during the following publications. Moreover, a moisture absorption is the weight rate of increase of the green sheet measured as mentioned above, and tensile strength and elongation are the properties of a xeransis green sheet.

[0030] Combination composition of ceramic raw material powder is shown in example 1 table 1. The modality and addition (addition to the ceramic raw material 100 section) of a binder resin are shown in Table 2. To the ceramic raw material powder 100 section of Table 1, the binder resin of Table 2 was added, it mixed, and the slurry was created. When No.7 of Table 2 were used as a binder resin, the organic solvent which makes normal butyl alcohol a principal component as a solvent was used. Moreover, when No.2 of Table 2 or 7 was used as a binder resin, the solvent which makes water a principal component as a solvent was used. Thus, the green sheet was created for the created slurry by the doctor blade method after vacuum-deairing processing.

[0031] the perspective diagram showing the configuration of the green sheet according [drawing 1] to this invention -- it is -- the front face of the ceramic green sheet 3 -- a conductor -- a circuit 5 and the through hole 4 filled up with conductor material are formed The adhesion resin layer 1 is formed in the front face of the Mylar film 2, and when removing a Mylar film, when a green sheet imprints the adhesion resin layer 2, the green sheet by which the adhesive property has been improved is obtained.

[0032]

[Table 1]

表 1

No.	セラミック原料	重量部	セラミック原料	重量部
1	アルミナ	99.5	コーゼライトガラス	0.5
2	アルミナ	15.0	コーゼライトガラス	20.0
	珪酸ガラス	65.0	-	
3	ムライト	72.0	シリカ	25.3
	スピネル	2.7	-	
4	シリカ	60.0	珪酸ガラス	40.0
5	アルミナ	3.3	ムライト/シリカ複合	94.0
	スピネル	2.7	-	
6	アルミナ	6.0	ムライト/ガラス複合	94.0

[0033]

[Table 2]

表 2

No.	バインダー樹脂	重量部	添加物	重量部
1	ポリビニルブチラール	6.3	ブチルフタリル ブチルグリコレート	0.4
2	アクリル系エマルジョン	13.0	-	
3	ポリビニルアセタール	12.0	ポリプロピレン グリコール	2.5
4	酢酸ビニルエマルジョン	13.0	ポリプロピレン グリコール	2.0
5	ポリビニルアルコール	16.0	トリプロカルボン酸	2.5
6	アクリル酸ポリマー	14.0	-	
7	アクリル酸ポリマー	12.0	グリセリン	2.5

[0034] The hygroscopicity of a green sheet and mechanical property which were obtained are shown in Table 3. The amount [in / as shown in No.1 of Table 3 and 4 or 36 / the temperature of 25 degrees C and 70% of humidity] of moisture absorption is 0.3%. The parvus thing was obtained the following. Although these green sheets excel [printing / punching of a back process,] in the mechanical property (an intensity, elongation), the laminating adhesive property is inferior. The same result was obtained even if this result used ceramic raw material powder other than the ceramic raw material powder used for this example. Moreover, in the combination of the water-soluble binder resin of No.7 of Table 2, and a plasticizer, as shown in No.37 of Table 4, or 39, the amount of moisture absorption in the temperature of 25 degrees C and 70% of humidity was 0.6 or 0.7%. If a moisture absorption exceeds 0.5%, there will be an inclination that the amount of elongation by moisture absorption and the amount of contractions by xeransis become a little large, and cautions will be required for using it for the green sheet for multilayer circuit plates which demands a dimensional accuracy. However, the water which absorbed moisture works as a plasticizer and the green sheet with

the amount large in this way of moisture absorption is excellent in the laminating adhesive property. In order to use it as a green sheet for multilayer circuit plates, it is necessary to improve a laminating adhesive property. Therefore, the following studies were performed using No.1 of Table 3 and 4, or the green sheet of 36.

[0035]

[Table 3]

表 3

No.	原料No.	バインダNo.	吸湿率	引張強度	伸び量
1	1	1	0.1%	4MPa	20%
2	1	2	0.1%	2MPa	45%
3	1	3	0.2%	3MPa	10%
4	1	4	0.2%	2MPa	40%
5	1	5	0.3%	5MPa	5%
6	1	6	0.2%	2MPa	20%
7	2	1	0.2%	3MPa	20%
8	2	2	0.2%	2MPa	40%
9	2	3	0.3%	3MPa	10%
10	2	4	0.3%	2MPa	30%
11	2	5	0.3%	4MPa	5%
12	2	6	0.3%	2MPa	20%
13	3	1	0.1%	4MPa	15%
14	3	2	0.1%	2MPa	50%
15	3	3	0.2%	3MPa	10%
16	3	4	0.2%	2MPa	40%
17	3	5	0.2%	5MPa	5%
18	3	6	0.2%	2MPa	25%
19	4	1	0.2%	3MPa	25%
20	4	2	0.2%	2MPa	45%
21	4	3	0.3%	3MPa	15%
22	4	4	0.3%	2MPa	40%
23	4	5	0.3%	4MPa	10%
24	4	6	0.3%	2MPa	35%
25	5	1	0.1%	4MPa	20%
26	5	2	0.1%	3MPa	40%

[0036]

[Table 4]

表 4

No.	原料No.	バインダNo.	吸湿率	引張強度	伸び量
27	5	3	0.2%	3MPa	10%
28	5	4	0.2%	2MPa	35%
29	5	5	0.2%	5MPa	5%
30	5	6	0.2%	2MPa	20%
31	6	1	0.1%	4MPa	20%
32	6	2	0.1%	3MPa	40%
33	6	3	0.2%	3MPa	10%
34	6	4	0.2%	2MPa	35%
35	6	5	0.2%	5MPa	5%
36	6	6	0.2%	2MPa	20%
37	2	7	0.7%	1MPa	65%
38	3	8	0.6%	1MPa	75%
39	6	9	0.6%	1MPa	90%

[0037] the hole which used the punch machine for the position of a green sheet, and diameter the meter of 100 microns penetrated -- forming -- conductors, such as copper or a tungsten, -- the paste was embedded into the hole and the wiring circuit was further formed by the printing method. By usual technique, two or more sheets laminating adhesion of these green sheets is carried out, a layered product is created and calcinated, and a ceramic multilayer circuit plate is created. However, No.1 of Table 3 and 4 or the green sheet of 36 cannot carry out laminating adhesion by usual technique. Then, the adhesion resin layer was prepared in the Mylar of a green sheet, blade both sides, or the field of one of these by the following technique. The polyvinyl butyral excellent in the laminating adhesive property was used for the adhesion resin layer. The resin layer with various thickness was created by drying, after melting by normal butyl alcohol and passing a polyvinyl butyral thinly on a polyester film. The resin layer was prepared in the Mylar of a green sheet, blade both sides, or the field of one of these, and carried out laminating adhesion. although laminating adhesion is possible when the resin layer thickness formed by this technique is thinner than the surface roughness (0.5 or 2.0 micron meter) of a green sheet -- a conductor -- the level difference by wiring printing may be unable to be covered enough. Although it is satisfactory if a resin layer thickness is more than the surface roughness of a green sheet, it is substantially difficult to create a very thin resin layer. More than 3 micron meter is possible for the thickness of a resin layer in mass production. Diffusion penetration of the formed resin layer is carried out inside a green sheet at the time of thermocompression bonding.

[0038] Since a viscosity property and a flowability change with the resin materials and ceramic raw material powder to use, although the upper limit of a resin layer thickness cannot be specified, since an interlaminar peeling may be produced at the time of sintering if the layer of only a resin is formed between the green sheets after laminating adhesion, it is not desirable. No.3 of Table 1 are used for a resin layer at a polyvinyl butyral and ceramic raw material powder, and they are 120 degrees C and 0.7MPa. When a laminating is carried out on laminating adhesion conditions, a resin layer comes to be observed a little between green sheets above the 50 microns meter of adhesion resin layer thickness. The resin layer thickness by which a resin layer is not observed between green sheets after laminating adhesion with ceramic raw material powder was 20 or 60 micron meter. It is thought that this is based on the restoration nature of the ceramic raw material powder in a green sheet and the flowability of the ceramic raw material powder at the time of laminating adhesion. The resin layer thickness and the laminating adhesive property which were formed were collectively shown in Table 5, Table 6, and Table 7. The laminating adhesive property in Table 5, Table 6, and Table 7 described C in that by which B and the resin layer after laminating adhesion are slightly observed by A and the thing by which sublation was observed slightly at a good thing. It is practical, if it is careful of laminating adhesion and it is

表 6

No.	グリーンシートNo.	樹脂層厚さ (μm)	接着性
9	7	2.5	B
10	8	3.0	A
11	9	5.0	A
12	10	10.0	A
13	11	15.0	A
14	12	15.0	A
15	8	18.0	A
16	9	20.0	C
17	7	22.0	C
18	13	2.5	B
19	15	3.0	A
20	15	5.0	A
21	16	10.0	A
22	14	25.0	A
23	17	30.0	B
24	18	35.0	B
25	13	40.0	C
26	14	40.0	C
27	13	45.0	C
28	19	2.5	B
29	19	3.0	A
30	20	5.0	A
31	22	10.0	A
32	24	15.0	A
33	24	20.0	A

[0042]

[Table 7]

表 7

№.	グリーンシート№.	樹脂層厚さ (μm)	接合性
34	23	22.0	A
35	32	25.0	C
36	33	25.0	C
37	34	25.0	C
38	37	30.0	C
39	38	2.5	B
40	38	3.0	A
41	39	5.0	A
42	41	15.0	A
43	40	30.0	A
44	41	45.0	A
45	43	55.0	A
46	38	60.0	C
47	42	62.5	C
48	43	65.0	C
49	44	2.5	B
50	48	3.0	A
51	45	5.0	A
52	44	15.0	A
53	47	30.0	A
54	46	45.0	A
55	49	55.0	A
56	48	60.0	C
57	44	62.5	C
58	47	65.0	C

[0043] The structure of the green body which carries out two or more sheets laminating adhesion of the green sheet obtained as mentioned above, and was obtained is shown in drawing 2 as a cross-section perspective diagram. In drawing, laminating adhesion of the green sheet 10 is carried out through the adhesion resin layer 12. in addition -- each of a green sheet -- beforehand -- a conductor -- the circuit 14 and the required through hole 16 are formed, and the through hole is filled up with conductor material

[0044] Laminating adhesion was performed by the same technique as an example 1 except using the binder shown in Table 8 instead of a polyvinyl butyral as a binder used for an example 2 resin layer. A laminating adhesive property and hygroscopic evaluation were indicated to Table 8. Evaluation of a laminating adhesive property is the same as that of an example 1. For hygroscopic evaluation, the amount of moisture absorption in the temperature of 25 degrees C and 70% of humidity is 0.3%. It is the following A and 0.3%. Many things were set to B. When the melamine resin of green-sheet No.40 of Table 8 was used, the cure rate was too early a little, and a completely healthy layered product was not able to be obtained. Since green-sheet No.43 of Table 8 or the adhesion resin of 46 is water-soluble and it has much moisture absorption, if technique, such as pressing down the

optimum dose, in addition hygroscopicity for a cross linking agent, is taken, it is practical enough. No.42 of Table 8 and the adhesion resin of 48 and 49 can be used if a hydroxyl group is introduced into a polymer in order to increase an adhesive property although it does not absorb moisture for a non-water soluble resin. Table 8 reached No.41, and the adhesion resin of 47 is excellent a laminating adhesive property and in respect of hygroscopicity, and has been used as a green sheet for multilayer circuit plates.

[0045] In addition, C was attached to A and what has B and an adhesive property usually a little inadequate for the adhesive thing of a grade at that in which the adhesive property is excellent in Table 8.

[0046]

[Table 8]

表 8

No.	接着樹脂層	積層接着性	吸湿性
40	メラミン樹脂	B	A
41	ポリブタジエン	A	A
42	アクリルエマルジョン	B	A
43	メチルセルローズ	A	B
44	アクリル酸ポリマ	A	B
45	ポリビニルアセタール	B	B
46	メタクリル酸エステル 共重合体	A	B
47	エチルセルローズ	A	A
48	ポリメチル メタクリレート	B	A
49	ポリエチレン	B	A

[0047]

[Effect of the Invention] According to this invention, since the laminating adhesive property of the green sheet which consists of a binder resin and ceramic raw material powder is improved and the long-term store stability of a green sheet is improved, the ceramic green sheet with the high reliability with a large intensity is obtained.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The green sheet for ceramic multilayer circuit plates characterized by preparing a low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer at least in one side of the green sheet which consists of a binder resin and ceramic raw material powder rather than this binder resin.

[Claim 2] The green sheet for ceramic multilayer circuit plates characterized by preparing a low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer at least in one side of this green sheet rather than this binder resin in what consists of a resin film by which the laminating was carried out to the green sheet which consists of a binder resin and ceramic raw material powder, and its green sheet.

[Claim 3] The green sheet for ceramic multilayer circuit plates characterized by preparing a low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer at least in one side of this resin film rather than this binder resin in what consists of a resin film by which the laminating was carried out to the green sheet which consists of a binder resin and ceramic raw material powder, and its green sheet.

[Claim 4] The green sheet for ceramic multilayer circuit plates characterized by preparing a low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer at least in one side of a green sheet rather than this binder resin in what has the conductor material with which it filled up in the through hole which was connected with the electric conduction circuit material and electric conduction circuit material which were formed in the front face of the green sheet which consists of a binder resin and ceramic raw material powder, and was formed in the green sheet.

[Claim 5] The green sheet for ceramic multilayer circuit plates characterized by to prepare a low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer at least in one side of this resin film rather than this binder resin in what consists of the conductor material with which it filled up in the through hole which was connected with the electric-conduction circuit material and the electric-conduction circuit material which were formed in the front face of the green sheet which consists of a binder resin and ceramic raw material powder, and was formed in the green sheet, and a resin film by which the laminating was carried out to the green sheet.

[Claim 6] The green sheet for ceramic multilayer circuit plates characterized by to prepare a low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer at least in one side of this base material rather than this binder resin in what consists of the conductor material with which it filled up in the through hole which was connected with the electric conduction circuit material and electric conduction circuit material which were formed in the front face of the green sheet which consists of a binder resin and ceramic raw material powder, and was formed in the green sheet, and a base material by which the laminating was carried out to the green sheet.

[Claim 7] It is the green sheet for ceramic multilayer circuit plates characterized by the aforementioned binder resin being water-soluble in a green-sheet according to claim 1 to 6.

[Claim 8] It is the green sheet for ceramic multilayer circuit plates characterized by the aforementioned adhesion resin layer being thermoplastics in a green sheet according to claim 1 to 6.

[Claim 9] It is the green sheet for ceramic multilayer circuit plates characterized by the aforementioned adhesion resin layer being non-hardened thermosetting resin in a green sheet according to claim 1 to 6.

[Claim 10] The green body for ceramic multilayer circuit plates characterized by to prepare a low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer in the adhesion side of at least one of the two of this green sheet rather than this binder resin in what carried out two or more sheets laminating adhesion of the green sheet which has the conductor material with which it filled up in the through hole which was connected with the electric-conduction circuit material and the electric-conduction circuit material formed in the front face of the green sheet which consists of a binder resin and ceramic raw material powder, and was formed in the green sheet.

[Claim 11] It is the green body for ceramic multilayer circuit plates characterized by the aforementioned binder resin being water-soluble in the green body according to claim 10.

[Claim 12] It is the green body for ceramic multilayer circuit plates characterized by the aforementioned adhesion resin layer being thermoplastics in the green body according to claim 10.

[Claim 13] It is the green body for ceramic multilayer circuit plates characterized by the aforementioned adhesion resin layer being non-hardened thermosetting resin in the green body according to claim 10.

[Claim 14] The ceramic green sheet characterized by preparing a low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin

layer at least in one side of the green sheet which consists of a binder resin and ceramic raw material powder rather than this binder resin.

[Claim 15] It is the ceramic green sheet characterized by this binder resin being water-soluble in a ceramic green sheet according to claim 14.

[Claim 16] It is the ceramic green sheet characterized by this adhesion resin layer being thermoplastics in a ceramic green sheet according to claim 14.

[Claim 17] It is the ceramic green sheet characterized by this adhesion resin layer being non-hardened thermosetting resin in a ceramic green sheet according to claim 14.

[Claim 18] The manufacturing method of the green sheet for ceramic multilayer circuit plates which fabricates the mixture of a binder resin and ceramic raw material powder in the shape of a sheet, and is characterized by being characterized by forming a low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer at least in one side of this green sheet rather than this binder resin in the manufacturing method of the green sheet to dry.

[Claim 19] Fabricate the mixture of a binder resin and ceramic raw material powder to the shape of a sheet, and it dries. In the manufacturing method of the green sheet with which it is filled up so that conductor material may be connected with this circuit material at this through hole, after forming a circuit at least in one side of a sheet rather than this binder resin and forming a through hole subsequently to a sheet The manufacturing method of the green sheet for ceramic multilayer circuit plates characterized by forming a low moisture absorption or non-hygroscopic adhesion resin layer at least in one side of this green sheet rather than this binder resin.

[Claim 20] It is the manufacturing method of the green sheet for ceramic multilayer circuit plates characterized by this binder resin being water-soluble in the manufacturing method of the green sheet for ceramic multilayer circuit plates according to claim 18 or 19.

[Claim 21] It is the green sheet for ceramic multilayer circuit plates characterized by this adhesion resin layer being thermoplastics in the manufacturing method of the green sheet for ceramic multilayer circuit plates according to claim 18 or 19.

[Claim 22] It is the manufacturing method of the green sheet for ceramic multilayer circuit plates characterized by this adhesion resin layer being non-hardened thermosetting resin in the manufacturing method of the green sheet for ceramic multilayer circuit plates according to claim 18 or 19.

[Claim 23] The manufacturing method of the green sheet for ceramic multilayer circuit plates characterized by forming this adhesion resin layer in the manufacturing method of the green sheet for ceramic multilayer circuit plates according to claim 18 or 19 by imprinting resin powder and a resin layer to a green-sheet side.

[Claim 24] The manufacturing method of the green sheet for ceramic multilayer circuit plates characterized by forming resin liquid at least in one side of a green sheet for this adhesion resin layer rather than this binder resin an application or by carrying out a spray or dipping a green sheet in resin liquid in the manufacturing method of the green sheet for ceramic multilayer circuit plates according to claim 18 or 19.

[Translation done.]